

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-177032

(43)Date of publication of application : 13.07.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/72

C08K 5/28

C08K 5/42

C08L 61/14

(21)Application number : 62-336184

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 28.12.1987

(72)Inventor : TAKAHASHI TOSHIHIKO
NOZUE IKUO
MIURA TAKAO

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable for a positive type photoresist which has the high sensitivity and the excellent developing property and resolution and a less tendency for generating a scum by incorporating a specified compd. in the resin composition.

CONSTITUTION: An alkaline soluble novolak resin which is a co-condensate of at least one kind of p-cresol or 2,5-xyleneol, etc., m-cresol and aldehyde and is removed the part of a low mol.wt. component, at least one kind of 1,2-quinone diazide sulfonate of an unsubstd. or a substd. hydroxybenzophenone or 1,2-quinone diazide sulfonate of hexahydroxybenzophenone, etc., and a substd. or an unsubstd. polyhydroxybenzophenone are incorporated in the resin composition. And, the compounding amount of the polyhydroxybenzophenone is 1W50pts.wt. based on 100pts.wt. of the alkaline soluble novolak resin. Thus, the radiation sensitive resin composition suitable for the positive type resist having the high sensitivity and the excellent resolution, is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-177032

⑤ Int. Cl. 4

G 03 C 1/72

C 08 K 5/28

C 08 L 61/14

識別記号

3 2 1

LMR

庁内整理番号

7267-2H

2102-4J

④ 公開 平成1年(1989)7月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑥ 発明の名称 感放射線性樹脂組成物

⑦ 特 願 昭62-336184

⑧ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑨ 発 明 者 高 橋 俊 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑩ 発 明 者 野 末 幾 男 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑪ 発 明 者 三 浦 孝 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑫ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑬ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

感放射線性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) (a) p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールから選ばれた少なくとも1種と、(b) m-クレゾールと、(c) アルデヒドとの共縮合物であり、かつ低分子量成分の一部を除去したアルカリ可溶性ノボラック樹脂、

(B) 置換基を有してもよいトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、および置換基を有してもよいヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルから選ばれた少なくとも1種、ならびに

(C) 置換基を有してもよいポリヒドロキシベンゾフェノン含有し、

前記(C)ポリヒドロキシベンゾフェノンの含有量が前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対して1~50重量部であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは高集積度の半導体集積回路の製造用として好適な微細加工用の感放射線性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ポジ型レジストは、アルカリ可溶性樹脂とアルカリ不溶性1, 2-キノンジアジド化合物とからなるため、放射線照射部分の1, 2-キノンジアジド化合物はインデンカルボン酸に変化してアルカリ性水溶液からなる現像液で現像されるが、レジストパターンとなる放射線未照射部分は現像されず、変形が非常に少なく、マスクに忠実で、高

い解像度のレジストパターンが得られる。

集積回路の高集積度化が要求される近年は、ポジ型レジストが多く用いられているが、集積回路の高集積度化の向上に伴い、レジストの解像度、耐熱性、現像性、感度等の向上がさらに要望されている。例えば、レジストパターンは、ウエーハ上に塗布したポジ型レジストの薄膜に、マスクを介して放射線を照射して潜像を形成した後、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像して得られるが、現像性がかならずしも良好ではなく、現像後の放射線照射部分にスカム（レジスト残渣）が発生し、解像度が低下する場合もある。

従来、前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂と1, 2-キノンジアジド化合物とからなるポジ型レジストの現像性を改良するために、1, 2-キノンジアジド化合物の含有量を減らすことが行われている。しかし、この場合には解像度および耐熱性が低下する問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を解決し、

現像性がよく、高感度で解像度に優れたポジ型レジストに好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、(A) (a) p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールから選ばれた少なくとも1種と、(b) m-クレゾールと、(c) アルデヒドとの共縮合物であり、かつ低分子量成分の一部を除去したアルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) 置換基を有してもよいトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、置換基を有してもよいペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル、および置換基を有してもよいヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルから選ばれた少なくとも1種、ならびに(C) 置換基を有して

もよいポリヒドロキシベンゾフェノンを含出し、前記(C) ポリヒドロキシベンゾフェノンの含有量が前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対して1~50重量部であることを特徴とする。

本発明に使用される(A)成分であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂(以下、単に「ノボラック樹脂」と称する)は、(a) p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールから選ばれた少なくとも1種と、(b) m-クレゾールと、(c) アルデヒドとを酸触媒の存在下に縮合して合成される。

前記(a) p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールから選ばれた少なくとも1種と、前記(b) m-クレゾールとの使用割合は、好ましくは(a)/(b)が2/8~7/3(モル比)であり、特に(a)がp-クレゾールの場合は、(a)/(b)が3/7~7/3(モル比)、(a)が2, 5-キシレノール、

3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールの場合は、(a)/(b)が2/8~6/4(モル比)であることが好ましい。

前記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド等が挙げられる。これらの化合物のうちホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が好ましい。これらのアルデヒドは、単独で

または2種以上混合して使用される。

アルデヒドの使用量は、フェノール1モル当たり好ましくは0.7～3モル、特に好ましくは0.7～2モルである。

酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸が使用される。酸触媒の使用量は、フェノール1モル当たり、 1×10^{-4} ～ 5×10^{-1} モルが好ましい。

縮合反応に際し、反応媒質として水が用いられるが、使用するフェノールがアルデヒドの水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。この際使用される親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、およびテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。

これらの反応媒質の使用量は、反応原料100重量部当たり、20～1000重量部が好ましい。

縮合反応の反応温度は、反応原料の反応性に

じて適宜調整することができるが、通常は10～200℃、好ましくは70～150℃である。

縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、酸触媒および反応媒質を除去するため、一般的には内温を130～230℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、ノボラック樹脂を回収する。

このようにして得られたノボラック樹脂の低分子量成分の一部を除去する方法としては、分別沈澱法、分別溶解法、カラム分別法、超遠心分別法等があるが、好ましい方法は分別沈澱法である。分別沈澱法によりノボラック樹脂の低分子量成分の一部を除去するには、ノボラック樹脂を、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、ギ酸メチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ブチロラクトン、バレロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のエステル類；ジオキサン、ト

リオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；またはジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類からなる良溶媒に溶解し、さらにこれに水；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ブromoホルム等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等の直鎖低級モノエーテル類；またはアセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル等のニトリル類からなる貧溶媒を添加する。このようにすることにより溶解度が比較的高い低分子量成分は溶液に残るが、他の成分は沈澱する。この沈澱物を分離回収することによって低分子量成分の一部を除去したノボラック樹脂が得られる。なお、層分離する溶液系での抽出法により低分子量成分の一部を除去してもよい。

ノボラック樹脂の低分子量成分の除去量は、ノボラック樹脂全体に対して1～50重量%が好ま

しく、特に好ましくは5～40重量%である。この除去量が1重量%未満では現像性を向上させることができず、また50重量%を超えると感度が低下することがある。

本発明で用いる低分子量成分の一部を除去したノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は、2,000～30,000が好ましく、特に好ましくは2,500～25,000である。また、前記ノボラック樹脂の分散度（ポリスチレン換算重量平均分子量／ポリスチレン換算数平均分子量）は4～2.1が好ましく、特に好ましくは8～1.7である。

本発明の組成物には、本発明の効果を失わない範囲でノボラック樹脂以外のアルカリ可溶性樹脂、例えばポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシ基含有（メタ）アクリル系樹脂等を配合することができる。

本発明に使用される（B）成分である感放射線

性化合物の1, 2-キノンジアジド化合物は、置換基を有してもよいトリヒドロキシベンゾフェノン、置換基を有してもよいテトラヒドロキシベンゾフェノン、置換基を有してもよいペンタヒドロキシベンゾフェノンまたは置換基を有してもよいヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルである。

これらの1, 2-キノンジアジド化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 5-トリヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5-トリヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5-トリヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5-トリヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5-トリヒドロキシ-4'-メトキ

シベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-5'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-5'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシ-

3'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-5'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-5'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-6'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-6'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-2'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシ-2'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-6'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-6'-メトキ

シベンゾフェノン、3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシ-2'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-2'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-5'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-5'-メトキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾ

フェノン、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ
 -4'-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-
 テトラヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェ
 ノン、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ-5
 '-メチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-
 テトラヒドロキシ-5'-メトキシベンゾフェ
 ノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシ
 ベンゾフェノン、2', 3, 4, 5, 6'-ペン
 タヒドロキシベンゾフェノン、2', 3, 4, 4',
 5-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2', 3,
 3', 4, 5-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、
 3, 3', 4, 4', 5-ペンタヒドロキシベン
 ズフェノン、2', 3, 4, 5, 5'-ペンタヒ
 ドロキシベンゾフェノン、2', 3, 4, 4',
 5'-ペンタヒドロキシ-3'-メチルベンゾフ
 ェノン、2', 3, 4, 5, 6'-ペンタヒドロ
 キシ-4'-メチルベンゾフェノン、2', 3,
 4, 4', 5-ペンタヒドロキシ-6'-メチル
 ベンゾフェノン、2', 3, 3', 4, 5-ペン
 タヒドロキシ-6'-メチルベンゾフェノン、2',

3, 3', 4, 5-ペンタヒドロキシ-5'-メ
 チルベンゾフェノン、3, 3', 4, 4', 5-
 ペンタヒドロキシ-6'-メチルベンゾフェ
 ノン、2', 3, 3', 4, 4', 5-ヘキサヒドロキ
 シベンゾフェノン、2', 3, 3', 4, 5, 6'-
 ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2', 3, 4,
 4', 5, 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェ
 ノン、2', 3, 4, 4', 5, 6'-ヘキサヒド
 ロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 3', 4,
 4'-ヘキサヒドロキシ-5-メチルベンゾフェ
 ノン、2, 2', 3, 3', 4, 4'-ヘキサヒ
 ドロキシ-5-メトキシベンゾフェノン、2, 3,
 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシ-5-
 メチルベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4',
 5'-ヘキサヒドロキシ-5-メトキシベンゾフ
 ェノン、2, 2', 3, 4, 4', 6'-ヘキサ
 ヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノン、2, 2',
 3, 4, 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5-メ
 トキシベンゾフェノン等が挙げられる。該1, 2
 -キノンジアジド化合物の配合量は、前記ノボラ

ック樹脂100重量部に対して、通常、5~10
 0重量部、好ましくは10~50重量部用いられ
 る。この配合量が少なすぎると、1, 2-キノ
 ジアジド化合物が放射線を吸収して生成するカル
 ボン酸量が少ないのでレジストとしてのパターン
 ニングが困難となり、一方、多すぎると、短時間の
 放射線照射では加えた1, 2-キノンジアジド化
 合物の全てを分解することができず、アルカリ性
 水溶液からなる現像液による現像が困難となるこ
 とがある。

本発明に使用される(C)成分であるポリヒド
 ロキシベンゾフェノンは、置換基を有してもまた
 有しなくともよい。

これらのポリヒドロキシベンゾフェノンとして
 は、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,
 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4,
 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2',
 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,
 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、
 3, 4, 4', 5-テトラヒドロキシベンゾフェ

ノン、3, 3', 4, 5-テトラヒドロキシベン
 ズフェノン、2, 3, 3', 4-テトラヒドロキ
 シベンゾフェノン、2, 2', 3, 4-テトラヒ
 ドロキシベンゾフェノン、2', 3, 4, 5'-
 テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3,
 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2',
 3, 4, 5, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェ
 ノン、2', 3, 4, 4', 5-ペンタヒドロキ
 シベンゾフェノン、2', 3, 3', 4, 5-ペン
 タヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 4,
 4', 5-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2',
 3, 4, 5, 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェ
 ノン、2', 3, 3', 4, 4', 5-ヘキサヒ
 ドロキシベンゾフェノン、2', 3, 3', 4, 5,
 6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2',
 3, 4, 4', 5, 5'-ヘキサヒドロキシベン
 ズフェノン、2', 3, 4, 4', 5, 6'-ヘ
 キサヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒド
 ロキシ-3'-メチルベンゾフェノン、2, 4-
 ジヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン、

フェノール、3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-
 6'-メトキシベンゾフェノール、3, 4, 5, 4'-
 テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノール、
 3, 4, 5, 4'-テトラヒドロキシ-2'-
 メトキシベンゾフェノール、3, 4, 5, 3'-
 テトラヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノール、
 3, 4, 5, 3'-テトラヒドロキシ-2'-メ
 トキシベンゾフェノール、2, 3, 4, 2'-テト
 ラヒドロキシ-3'-メチルベンゾフェノール、2,
 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシ
 ベンゾフェノール、2, 3, 4, 2'-テトラヒ
 ドロキシ-4'-メチルベンゾフェノール、2, 3,
 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メトキシベ
 ンゾフェノール、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロ
 キシ-5'-メチルベンゾフェノール、2, 3, 4,
 2'-テトラヒドロキシ-5'-メトキシベンゾ
 フェノール、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ
 -3'-メチルベンゾフェノール、3, 4, 5, 2'-
 テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェ
 ノール、3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ-4'-

ーメチルベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-
 トラヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、
 3, 4, 5, 2'-テトラヒドロキシ-5'-メ
 チルベンゾフェノン、3, 4, 5, 2'-テトラ
 ヒドロキシ-5'-メトキシベンゾフェノン、2',
 3, 4, 4', 5'-ペンタヒドロキシ-3'-
 メチルベンゾフェノン、2', 3, 4, 5, 6'-
 ペンタヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノ
 ン、2', 3, 4, 4', 5-ペンタヒドロキシ
 -6'-メチルベンゾフェノン、2', 3, 3',
 4, 5-ペンタヒドロキシ-6'-メチルベンゾ
 フェノン、2', 3, 3', 4, 5-ペンタヒド
 ロキシ-5'-メチルベンゾフェノン、3, 3',
 4, 4', 5-ペンタヒドロキシ-6'-メチル
 ベンゾフェノン、2, 2', 3, 3', 4, 4'-
 ヘキサヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノン、
 2, 2', 3, 3', 4, 4'-ヘキサヒドロキ
 シ-5-メトキシベンゾフェノン、2, 3, 3',
 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシ-5-メチル
 ベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5-

ヘキサヒドロキシ-5-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4', 6-ヘキサヒドロキシ-5-メトキシベンゾフェノン等のジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ペンタヒドロキシベンゾフェノンおよびヘキサヒドロキシベンゾフェノンを挙げることができる、トリヒドロキシベンゾフェノンおよびテトラヒドロキシベンゾフェノンが特に好ましい。これらのポリヒドロキシベンゾフェノンは、単独でまたは2種以上混合して使用される。

前記ポリヒドロキシベンゾフェノンの配合量は、上記ノボラック樹脂100重量部に対して1~50重量部、好ましくは2~30重量部である。この配合量が1重量部未満であると、現像性を向上させることができず、また50重量部を超えると耐熱性、耐ドライエッチング性等が悪くなる。

本発明の組成物には、レジストとしての感度を向上させるため増感剤を配合することができる。

増感剤としては、例えば2H-ピリド(3, 2-b)-1, 4-オキサジン-3(4H)オン類、10H-ピリド(3, 2-b)(1, 4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が使用される。増感剤の配合量は、1, 2-キノンジアジド化合物100重量部に対し、通常、100重量部以下、好ましくは4~60重量部である。

さらに本発明の組成物には、塗布性、例えばストリーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するため、界面活性剤等を配合することができる。界面活性剤等としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアル

キルフェノールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル類のようなノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成社製)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ社製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業社製)やアクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNa75、Na95(共栄社油脂化学工業社製)等が挙げられる。界面活性剤の配合量は、本発明の組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

本発明の組成物には、放射線照射部の潜像を可視化させたり、放射線照射時のハレーションの影

響を少なくするために着色剤を、また接着性を改良するために接着助剤を配合することもできる。

さらに本発明の組成物には、必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

本発明の組成物は、溶剤に、前記ノボラック樹脂、1, 2-キノンジアジド化合物および各種配合剤を所定量溶解させ、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルタで濾過することにより調整され、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等によりシリコンウェーハ等に塗布する。

この際に用いられる溶剤として、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロ

ソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル類を用いることができる。これらの溶剤は1種単独でまたは2種以上混合して使用するこ

ともできる。さらにベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マイレン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することができる。

本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニウム等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第2級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチ

ルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、または、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-5-ノナン等の環状アミン類を溶解してなるアルカリ性水溶液が使用される。

また前記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

<1, 2-キノンジアジド化合物の作製>

1) 1, 2-キノンジアジド化合物aの製造

2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン24.6g(0.1モル)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド76.4g(0.3モル)をジオキサン560gに溶解し、攪

拌しながら液温が35℃を超えないようにしてトリエチルアミン33.5gをゆっくり滴下した。次いで、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去し、濾液を大量の希塩酸中に注いだ。これにより析出した析出物を濾過して回収した後、40℃で一昼夜乾燥し、1, 2-キノンジアジド化合物を得た(得られた化合物を「1, 2-キノンジアジド化合物a」と称する)。1, 2-キノンジアジド化合物aの組成は、未反応の2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン0.66重量%、モノエステル6.92重量%、ジエステル6.79重量%、トリエステル3.919重量%、テトラエステル4.643重量%であった。

2) 1, 2-キノンジアジド化合物bの製造

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドを63.6g(0.25モル)、トリエチルアミンを28.3g(0.28モル)を用いる以外は、1) 1, 2-キノンジアジド化合物aの製造と同様の処理を行い、1, 2-キノンジアジド化合物を得た(得られた化合物を「1, 2-キノン

ジアジド化合物b」と称する)。1, 2-キノンジアジド化合物bの組成は、未反応の2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1.27重量%、モノエステル6.43重量%、ジエステル1.67重量%、トリエステル4.354重量%、テトラエステル3.709重量%であった。

3) 1, 2-キノンジアジド化合物cの製造

1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリドを50.9g(0.2モル)、トリエチルアミンを22.2g(0.22モル)を用いる以外は、1) 1, 2-キノンジアジド化合物aの製造と同様の処理を行い、1, 2-キノンジアジド化合物を得た(得られた化合物を「1, 2-キノンジアジド化合物c」と称する)。1, 2-キノンジアジド化合物cの組成は、未反応の2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1.76重量%、モノエステル8.31重量%、ジエステル18.07重量%、トリエステル43.62重量%、テトラエステル28.24重量%であった。

<ノボラック樹脂の合成>

する)。このノボラック樹脂Bのポリスチレン換算重量平均分子量は24, 600、分散度は13.0であった。またノボラック樹脂Bの低分子量成分の除去率は20重量%であった。

3) ノボラック樹脂Cの合成

攪拌機、冷却管および温度計付のフラスコにm-クレゾール54g(0.5モル)、3, 5-キシレノール244g(2.0モル)、3.7重量%ホルムアルデヒド水溶液385gおよびシュウ酸0.22gを仕込んだ後、このフラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保ちながら1時間反応させた。その後さらにm-クレゾール216g(2.0モル)、3, 5-キシレノール61g(0.5モル)を反応の進行とともに連続的にフラスコに仕込み、2時間反応させた。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内を減圧にして水、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、シュウ酸等を除去し、ノボラック樹脂を回収した。このノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は3, 100であった。

1) ノボラック樹脂Aの合成

攪拌機、冷却管および温度計付のフラスコにm-クレゾール324g(3モル)、p-クレゾール216g(2モル)、3.7重量%ホルムアルデヒド水溶液446gおよびシュウ酸0.22gを仕込んだ後、このフラスコを湯浴に浸し、内温を100℃に保ちながら6時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内を減圧にして、水、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、p-クレゾール、シュウ酸等を除去し、ノボラック樹脂を回収した(以下、「ノボラック樹脂A」と称する)。このノボラック樹脂Aのポリスチレン換算重量平均分子量は19, 200、分散度は23.5であった。

2) ノボラック樹脂Bの合成

ノボラック樹脂A200gおよびメタノール800gをフラスコに入れ溶解させた。次いでこの溶液に水1500gを徐々に添加し、ノボラック樹脂を沈殿させ、該沈殿物を乾燥させてノボラック樹脂を得た(以下、「ノボラック樹脂B」と称

このノボラック樹脂200gおよびメタノール800gをフラスコに入れ溶解させた。次いでこの溶液に水1800gを徐々に添加し、ノボラック樹脂を沈殿させ、該沈殿物を乾燥させてノボラック樹脂を得た(以下、「ノボラック樹脂C」と称する)。このノボラック樹脂Cのポリスチレン換算重量平均分子量は3, 500、分散度は15.0であった。またノボラック樹脂Cの低分子量成分の除去率は15重量%であった。

4) ノボラック樹脂Dの合成

攪拌機、冷却管および温度計付のフラスコにm-クレゾール216g(2.0モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール68g(0.5モル)、3.7重量%ホルムアルデヒド水溶液446gおよびシュウ酸0.22gを仕込んだ後、このフラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保ちながら2時間反応させた。その後さらにm-クレゾール54g(0.5モル)、2, 3, 5-トリメチルフェノール272g(2.0モル)を反応の進行とともに連続的にフラスコに仕込み、3.5時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内を減圧にして水、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、シュウ酸等を除去し、ノボラック樹脂を回収した。このノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は4, 900であった。

このノボラック樹脂200gおよびメタノール800gをフラスコに入れ溶解させた。次いでこの溶液に水1800gを徐々に添加し、ノボラック樹脂を沈澱させ、該沈澱物を乾燥させてノボラック樹脂を得た(以下、「ノボラック樹脂D」と称する)。ノボラック樹脂Dのポリスチレン換算重量平均分子量は5, 500、分散度13.8であった。またノボラック樹脂Dの低分子量成分の除去率は10重量%であった。

実施例1

ノボラック樹脂B10g、1, 2-キノンジアド化合物a 2.2gおよび2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1.0gをエチルセロソルブアセテート30gに溶解し、孔径0.2μmのメン

テート30gに溶解し、実施例1と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製した。その結果を第1表に示した。感度は0.35秒であり、露光部にスカムがみられた。

実施例2および3、比較例2および3

実施例1において、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの使用量を第1表に示す量に変えた以外は、実施例1と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製した。その結果を第1表に示した。

実施例4

実施例1において、ノボラック樹脂Bをノボラック樹脂Cに代え、1, 2-キノンジアド化合物a 2.2gの代わりに1, 2-キノンジアド化合物b 3.5gを使用し、さらに2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1.0gの代わりに2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン0.2gを使用した以外は実施例1と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製した。その結果を第1表に示した。

ブランフィルターで濾過し、感放射線性樹脂組成物の溶液を得た。この溶液をシリコンウエーハ上にスピンナーで回転塗布した後、90℃で2分間ホットプレートにてプレベークして1.2μm厚のレジスト層を形成し、次いでステッパー(GCA社製4800DSW)にて露光し、25℃の2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、水でリンスしてレジストパターンを形成した。ここで、レジストパターンが、1.2μm以上のラインアンドスペースパターンを正確に形成する露光時間(以下、これを「感度」という)を求めたところ、0.30秒と良好であり、スカムは全く認められなかった。また、パターンが形成されたウエーハをホットプレートを用いて2分間ポストベークしたところパターンが変形する温度は130℃であった。これらの結果を第1表に示した。

比較例1

ノボラック樹脂A10gおよび1, 2-キノンジアド化合物a 2.2gをエチルセロソルブアセ

比較例4

実施例4において、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを添加しない以外は実施例1と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製して同様に試験を行った。その結果を第1表に示した。

実施例5

実施例1において、ノボラック樹脂Bをノボラック樹脂Dに代え、1, 2-キノンジアド化合物のa 2.2gの代わりに1, 2-キノンジアド化合物c 4.0gを使用し、さらに2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1.0gの代わりに2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン0.2gを使用した以外は実施例1と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製した。その結果を第1表に示した。

以下余白

第 1 表

	感放射線性樹脂組成物							評 価 結 果		
	ノブラック樹脂		1,2-キノジグアド化合物		ポリヒドロキシベンゾフェノン*		エチルヒドロソルブ アセテートの 重量(g)	感度 (秒)	スカム	レジストパターンが 変形する温度 (℃)
	種類	重量 (g)	種類	重量(g)	種類	重量(g)				
実施例 1	B	10	a	2.224	α	1.0	30.0	0.30	無し	130
実施例 2	B	10	a	2.224	α	0.1	30.0	0.48	無し	130
実施例 3	B	10	a	2.224	α	3.0	30.0	0.20	無し	125
実施例 4	C	10	b	3.50	β	0.2	30.0	0.90	無し	130
実施例 5	D	10	c	4.00	β	0.2	30.0	0.85	無し	130
比較例 1	A	10	a	2.224	—	—	30.0	0.35	有り	130
比較例 2	B	10	a	2.224	α	0.6	30.0	0.10	無し	110
比較例 3	B	10	a	2.224	α	0.03	30.0	0.55	有り	130
比較例 4	C	10	b	3.50	—	—	30.0	1.00	有り	130
比較例 5	D	10	c	4.00	—	—	30.0	1.00	有り	130

* ポリヒドロキシベンゾフェノン α : 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン
 β : 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン

比較例 5

実施例 5 において、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で感放射線性樹脂組成物を調整し、レジストパターンを作製した。その結果を第 1 表に示した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度で、スカム発生のない現像性、解像度に優れたポジ型ホトレジストに好適な感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

代理人 弁理士 川 北 武 長